

51

Int. Cl. 2:

H 01 G 9-05

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



6

DT 24 32 163 A1

11

Offenlegungsschrift 24 32 163

21

Aktenzeichen:

P 24 32 163.9-33

22

Anmeldetag:

4. 7. 74

43

Offenlegungstag:

23. 1. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

5. 7. 73 USA 376499

54

Bezeichnung:

Kondensator und Verfahren zu seiner Herstellung

71

Anmelder:

Sprague Electric Co., North Adams, Mass. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Görtz, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Millard, Richard James, Williamstown, Mass.; Poat, David Robert, Wells, Me. (V.St.A.)

DT 24 32 163 A1

Best Available Copy

1. 75 409 884/1154

14/70

2. Juli 1974
Gzy/ml

SPRAGUE ELECTRIC COMPANY, North Adams, Massachusetts 01247,
U.S.A.

Kondensator und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen festen elektrolytischen Kondensator und das Verfahren zu seiner Herstellung. Insbesondere betrifft die Erfindung Kondensatoren aus Tantal, die ein poröses Kissen aus Tantal enthalten auf einem Träger mit wenigstens einer Oberfläche aus Tantal, welche als anodische Verbindung dient.

Die meisten der festen aus Tantal bestehenden Kondensatoren werden heutzutage so hergestellt, dass man ein frei fließendes Pulver aus Tantal, entweder mit oder ohne ein Bindemittel in einer Form zusammenpresst, den Presskörper aus der Form entfernt, ihn sintert, eine dielektrische Oxydschicht bildet mit einem festen elektrolyten Überzug und eine Gegenelektrode bildet.

Für diese Zwecke ist eine hohe Packungsdichte erforderlich, insbesondere beim ebenen Montieren und für hybride integrierte Schaltungssysteme.

Es sind schon verschiedene Arten von festen aus Tantal bestehenden Kondensatoren vorgeschlagen worden, bei welchen ein Träger aus Tantal verwendet wird. In einigen Fällen weist der Träger aus Tantal Aushöhlungen oder Becher auf, in welchen das pulverförmige Tantal dispergiert und gesintert wird.

Bei einer anderen Ausführungsform wird ein flacher Träger aus Tantal überlegt mit einer Schablone aus Tantal, in welcher das Pulver enthalten ist. Die Abmessungen dieses Trägers oder der Schablonen bestimmen und begrenzen die Abmessungen der so hergestellten porösen aus Tantal bestehenden Kissen. Das System mit einer Schablone begrenzt insbesondere die Dicke der Kissen aus dem pulverförmigen Tantal, da diese abhängig ist von der Dicke der Schablone. Man muss die Schablone entweder sehr sorgfältig entfernen, um eine Zerstörung der Kissen zu vermeiden, oder die Schablone muss beim Sintern noch zugegen sein. Die bekannten Verfahren zum Aufbringen von Pulver auf einen Träger erfordern einen besonderen Einsatz von Bearbeitungswerkzeugen für jede herzustellende Abmessung des Kondensators, was etwa dem üblichen gegossenen Tabletten- oder Pelletsystem entspricht. Zusätzlich entstehen bei den bekannten Verfahren ^{gesinterte} Körper aus Tantal mit einer glatten Oberfläche. Zum Einbringen der Lösung von Mangansalzen sind deshalb besondere Maßnahmen erforderlich, damit diese Lösung nicht von der glatten Oberfläche abläuft.

Nach diesen bekannten Verfahren können mehrere feste aus Tantal bestehende Kondensatoren auf dem gleichen Träger hergestellt werden. Diese bekannten Verfahren sind aber nur in begrenztem Umfang anwendbar, weil eine besondere Bearbeitung hinsichtlich des Mindestumfanges des Kondensators und hinsichtlich der Abstände zwischen den einzelnen Kondensatoren erforderlich ist. Es ist erwünscht, kleinere Kondensatoren herzustellen, die eine höhere Kapazität haben und im geringeren Abstand voneinander sich befinden, und zwar wegen der Vorteile des kleinen Umfanges und wegen wirtschaftlichen Fragen der Herstellung,

Aufgabe der Erfindung ist es, einen festen aus Tantal bestehenden Kondensator mit sehr kleinen Abmessungen zu schaffen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, einen derartigen mehrfachen Kondensator mit einer hohen Packungsdichte zu schaffen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung solcher Kondensatoren, das geringe Kosten verursacht und leicht mit den Werkzeugen hergestellt werden kann.

Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung ist ein fester aus Tantal bestehender Kondensator, der entweder direkt verbunden werden kann oder mit Hilfe von Leitern und sehr viele Möglichkeiten zum Verpacken und Montieren aufweist.

Ein Verfahren zur Herstellung von festen elektrolytischen Kondensatoren besteht darin, dass man mittels Siebdruck eine oder mehrere Schichten eines Gemisches eines pulverförmigen

Ventil-Metalls in einem flüssigen Bindemittel auf die Oberfläche eines Trägers aufbringt. Diese Oberfläche besteht aus der gleichen Art des Ventil-Metalls. Die aufgedruckte zusammengesetzte Schicht wird gesintert, wobei ein poröses Kissen aus dem Ventil-Metall entsteht, das auf die metallische Oberfläche des Trägers aufgesintert ist. Das zusammengesinterte Kissen hat eine raue Oberfläche, die dem Muster des zum Druck verwendeten Siebes entspricht. Dann bildet man eine Oxydschicht des Ventil-Metalls, bringt als festen Elektrolyten Mangandioxyd über diese Schicht und bringt über das Mangandioxyd eine Gegenelektrode auf. Es können gleichzeitig mehrere Kondensatoren auf einem Träger hergestellt werden. Anschließend kann das Ganze zerschnitten werden zu Gruppen mit einem oder mehreren Kondensatoren. Beim Siebdruck verwendet man zweckmäßigerweise eine Maskierung zwischen den einzelnen Kondensatorelementen und beim Aufbringen der Gegenelektrode. Diese zum Drucken verwendeten Siebe sind das wichtigste Werkzeug für das Herstellungsverfahren, sie kosten verhältnismäßig wenig und die Herstellung ist verhältnismäßig billig. Einzelne und mehrfache Kondensatoren, die nach diesem Verfahren hergestellt sind, werden nachstehend gezeigt, wobei verschiedene leitende Verbindungen verwendet werden. Danach wird gezeigt, ein Aggregat ohne Leitungen, z.B. einen Träger für eine integrierte Schaltung, die nach dem üblichen Flip-Chip-Verfahren hergestellt ist.

Die Zeichnungen erläutern einige Ausführungsformen der Erfindung.

Es zeigen:

- Figur 1 eine Seitenansicht eines Trägers aus Tantal mit darauf niedergeschlagenen Kissen aus Tantal;
- Figur 2 den Gegenstand der Figur 1 von oben;
- Figur 3 von oben einen Träger mit sechzehn Kondensatorelementen aus Tantal auf ihm;
- Figur 4 in vergrößertem Querschnitt ein typisches erfindungsgemäßes Kondensatorelement;
- Figur 5 von oben einen polaren erfindungsgemäßen Kondensator, ausgeschnitten aus einer Anzahl von gleichen Kondensatoren, und verbunden mit Leitungsdrähten;
- Figur 6a einen nicht polaren erfindungsgemäßen Kondensator;
- Figur 6b den Kondensator nach Figur 6a, der nach dem Flip-Chip-Verfahren auf einer gedruckten Drahtplatte oder für eine integrierte Schaltung montiert ist;
- Figur 6c den Kondensator nach Figur 6a mit an ihm befestigten leitenden Streifen;
- Figur 7a von oben einen erfindungsgemäßen polaren Kondensator;
- Figur 7b den Kondensator nach Figur 7a, der nach dem Flip-Chip-Verfahren montiert ist;
- Figur 7c den Kondensator nach Figur 7a mit an ihm befestigten leitenden Streifen;
- Figur 8 im Querschnitt eine DIP-Packung mit dem Kondensator nach Figur 7c in der Ebene 4-4;
- Figur 9 eine Packung mit mehreren erfindungsgemäßen Kondensatoren mit einer gemeinsamen anodischen Verbindung;

- Figur 10 einen Querschnitt des Kondensators nach Figur 9 in der Ebene 5-5;
- Figur 11 eine Packung mit mehreren Kondensatoren mit einer gemeinsamen Kathode;
- Figur 12 einen Schnitt durch den Kondensator nach Figur 11 in der Ebene 6-6.

Bei einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren werden mittels Siebdruck auf ein Blech aus Tantal ein oder mehrere dicke Filme einer dicken Druckfarbe aufgebracht, die pulverförmiges Tantal enthält. Figur 1 zeigt von der Seite und Figur 2 von oben einen Träger 10 aus Tantal mit dicken auf ihm niedergeschlagenen Kissen 11.

Eine für den Siebdruck geeignete Druckfarbe wird so hergestellt, dass man fein verteiltes pulverförmiges Tantal mit einem Bindemittel und nötigenfalls mit einem Verdünner oder einem Lösungsmittel mischt, eine solche Druckfarbe, die mittels Siebdruck aufgebracht ist, soll in ruhigem Zustand, d.h. ohne Rührung, nicht auslaufen.

Das Sieb ist derart maskiert, dass die Druckfarbe nur durch einige Teile des Siebes hindurch geht, z.B. so, dass Kissen 11 entstehen. Die sechzehn dargestellten Kissen sind nur beispielsweise angeführt, da mittels des Siebdruckes ein Kissen oder mehrere tausend Kissen auf einem einzigen Träger hergestellt werden können.

Jedes Kissen 11 hat eine raue Oberfläche 12. Diese Oberfläche hat ein Muster, das dem Muster des Siebes entspricht. Die

Rauhigkeit der Oberfläche ist besonders vorteilhaft bei der Herstellung von festen Kondensatoren aus Tantal, wie weiter unten gezeigt wird. Die Konsistenz der feuchten Druckfarbe verhindert ein Auseinanderfließen und ermöglicht die Herstellung von Abständen zwischen den einzelnen Kissen. Dieser letztere Umstand ermöglicht es, in hoher Dichte kleine Kissen aufzudrucken, die anderenfalls zusammenlaufen würden und bei denen sonst keine Zwischenräume zwischen den einzelnen Kissen bestehen würden.

Bei dem bevorzugten Verfahren wird mittels Siebdruck die Druckfarbe auf den Träger aus Tantal in einer dünnen Schicht, z.B. mit einer Dicke von 0,1 mm, aufgebracht. Heiße Luft wird während weniger Sekunden auf die Oberfläche des Trägers und die Druckfarbe aufgeblasen. Dadurch werden die flüchtigen Bestandteile der Druckfarbe verdampft und die Schicht wird verfestigt. Dann wird eine zweite Schicht der Druckfarbe ausgerichtet mit der ersten Schicht aufgedruckt. Wiederum wird Wärme angewendet, um auch die zweite Schicht zu verfestigen. Das Aufdrucken und Erhitzen können mehrfach wiederholt werden, um eine zusammengesetzte Schicht des verfestigten, Tantal enthaltenden Gemisches der gewünschten Dicke zu erhalten. Es kann natürlich auch nur eine Schicht genügend sein.

Dann bringt man den Träger in einen Vakuumofen und sintert bei einer Temperatur zwischen 1550 und 2000°C. Bei dieser Behandlung zersetzt sich das Bindemittel der Druckfarbe und wird mit dem Träger aus Tantal verbunden. Es entsteht hierbei eine sehr poröse Schicht oder ein Kissen von Tantal, das auf dem Tantalträger aufgesintert ist.

Die Verbindung mit dem Träger wird hergestellt mittels eines Leitungsdrahtes oder Streifens aus Tantal, die von dem Träger ausgehen. Der Träger und die poröse Schicht aus Tantal werden nach bekannten Verfahren anodisiert, wobei ein Film aus Tantaloxyd über allen Oberflächen aus Tantal entsteht. Dieses Tantaloxyd ist das Dielektrikum des Kondensators.

Nach Spülen und nach Entfernen des anodisierenden Elektrolyten wird eine Sperrschicht aus zum Beispiel einem Silikon oder Teflon über die oxydierte Oberfläche aus Tantal in den Bereichen zwischen den Kissen aus Tantal aufgebracht. Besonders gut brauchbar ist das Teflon von DuPont Nr. 851-204. Aber auch manche andere Fluorkohlenwasserstoffe sind geeignet.

Die Figur 3 zeigt den Träger 30 aus Tantal mit den die Sperrschicht enthaltenden Zwischenräumen, z.B. 33 und 34, zwischen den Kissen 31. Diese Sperrschicht wird vorzugsweise ebenfalls mittels Siebdruck aufgebracht, und wird anschließend durch Erhitzen ausgehärtet. Wenn später die Kondensatorelemente auseinander geschnitten werden, verhindert dieser Überzug Kurzschlüsse zwischen der anodischen Tantaloberfläche und dem festen als Elektrolyt dienenden Mangandioxyd, das anschließend auf die porösen Kissen aus Tantal aufgebracht wird. Das Mangannitrat, das zu Mangandioxyd umgewandelt wird, benetzt nicht die Sperrschicht und haftet nicht an ihr. Auch andere Verfahren können verwendet werden, um diesen Überzug aufzubringen. Es kann beispielsweise das flüssige Überzugsmaterial mittels einer Zeichenfeder aufgebracht werden. Hierbei können alle parallelen Zwischenräume gleichzeitig überzogen werden, wenn eine Mehrzahl solcher Zeichenfedern verwendet wird, die

mechanisch geführt werden.

Der Träger wird dann an einer Kante gehalten und eingetaucht in eine wässrige Lösung eines Mangansalzes, vorzugsweise Mangannitrat. Nach dem Entfernen läuft das Mangannitrat leicht ab von den glatten Oberflächen, während es in erheblicher Dicke zurückgehalten wird auf den rauhen Oberflächen der porösen Kissen aus Tantal. Man bringt dann den Träger in einen Ofen mit einer Temperatur von 250 bis 450°C. Hierbei dringt das Mangannitrat zuerst in die porösen Kissen aus Tantal ein, wird dann pyrolysiert und umgewandelt in Mangandioxyd. Das Mangandioxyd bildet die Kathode. Es ist üblich, den Film von Tantaloxyd hierbei zu reformieren.

Kolboidal Graphit wird dann auf das Mangandioxyd aufgebracht, z.B. mittels Siebdruck, worauf zum Verfestigen erhitzt wird. Anschließend bringt man eine Silber enthaltende Paste, die Teilchen von metallischem Silber in einem acrylischen Bindemittel, z.B. von DuPont Nr. 4817, enthält, mittels Siebdruck oder mittels eines Pinsels auf das Graphit auf. Auch diese Schicht wird dann erhitzt und ausgehärtet. Gewünschtenfalls kann dann der Träger in ein geschmolzenes Gemisch aus 60 Teilen Zinn und 40 Teilen Blei mit einem Gehalt von etwa 2% Silber bei etwa 200°C eingetaucht werden. Man kann aber auch so verfahren, dass eine Lötpaste mittels Siebdruck auf das Silber aufgebracht und nachher bei einer Temperatur von 200°C behandelt wird. Dieses System aus Graphit, Silber und Lötmetall ist nur eine der vielen wirksamen Gegenelektroden, die auf den festen Elektrolyten aufgebracht werden können, um die Verbindungen für das Kondensatorelement zu bilden. Anstelle

der beschriebenen Silberpaste kann auch ein Silikonharz, das Silberteilchen enthält, verwendet werden. Die jeweiligen Lötlegierungen können so ausgewählt werden, dass mittels verschiedener Verfahren, einschließlich einer hohen Temperatur von beispielsweise 400°C die Kathoden des Kondensators zu einer integrierten Schaltung verbunden werden können.

Es sei bemerkt, dass alle die oben beschriebenen Verfahrensschritte mittels Siebdruck ausgeführt werden können, während andere Verfahrensschritte mittels Eintauchen ausgeführt werden können. Das Verfahren ist also billig und erfordert nur leicht herzustellende Werkzeuge, um mehrere oder einzelne Teile des Kondensators mit einem großen Bereich hinsichtlich der Größe und Abmessungen herzustellen.

Es ist klar, dass nach dem Aufbringen der Gegenelektrode jedes Kissen aus Tantal ein festes Kondensatorelement geworden ist, wobei alle diese Elemente als gemeinsame anodische Verbindung die Tantaloberfläche des Trägers haben.

Die so hergestellten Kondensatorelemente können nun voneinander getrennt werden, entweder einzeln oder in Gruppen. Das kann geschehen durch Zerschneiden oder durch anderweitiges Auftrennen des Trägers aus Tantal in den Zwischenräumen zwischen dem Kissen mit einem sperrenden Überzug. Typische Schnittstellen zeigen die gestrichelten Linien 36 und 37 nach Figur 3. Das Schneiden kann ausgeführt werden mittels verschiedener gut bekannter Verfahren, durch welche Scheiben von Halbleitern geschnitten werden. Man kann beispielsweise mittels eines Drahtes schneiden, wie es in der US-Patentschrift

3 435 815 beschrieben ist. Ebenso geeignet ist das Schneiden mittels eines Laserstrahles. Beim Schneiden und Abtrennen entsteht praktisch kein Abfall an teurem Tantal. Dieses Verfahren ist besonders geeignet für Elemente mit kleinen Abmessungen und geringen Zwischenräumen.

Die Figur 4 zeigt in vergrößertem Maßstab ein Querschnitt durch ein Kondensatorelement aus Tantal. Ein keramischer Träger 40 hat einen dünnen Film 41 aus Tantal auf einer Oberfläche. Im übrigen können die Einzelheiten der Figur 4 auch Kondensatorelemente nach Figur 3 darstellen. Ein Kissen 42 aus Tantal ist durch Sintern verbunden mit der Tantaloberfläche des Trägers 40. Ein Film 43 aus Tantaloxyd befindet sich über allen freiliegenden Bereichen der Tantaloberfläche 41 und des porösen Kissens 42 aus Tantal, einschließlich aller Oberflächen in den Zwischenräumen. Die Sperrschicht 44 bedeckt einen Teil des Tantaloxys, das sich über der Tantaloberfläche des Trägers 40 befindet. Ein fester Elektrolyt 45 aus Mangandioxyd bedeckt den Film 43 aus Tantaloxyd, ausgenommen dort, wo er mit der Sperrschicht 44 überzogen ist. Auf dem Elektrolyten aus Mangandioxyd ist eine Gegenelektrode aufgebaut aus aufeinanderfolgenden Schichten aus Graphit (Kohle) 46, Silber 47 und Lötmetall 48.

Die Figur 5 zeigt einen einzelnen festen Kondensator aus Tantal, der geschnitten ist aus einem Träger mit mehreren Kondensatorelementen nach Figur 3. Ein kathodischer Leitungsdraht 54 ist an der Gegenelektrode des Kondensators 51 befestigt, und ein anodischer Leitungsdraht 55 ist an dem Tantalblech 50 befestigt. Diese Leitungen können so verbunden

werden, bevor die einzelnen Kondensatorelemente voneinander getrennt werden. Man sieht, dass der Kondensator nach Figur 5 besonders geeignet ist zum Montieren und Verbinden in einer hybriden integrierten Schaltung, wobei ein Verbinden mittels Druck und Wärme verwendet werden kann, um die leitenden Drähte 54 und 55 zwischen dem Kondensator und der Schaltung zu befestigen.

Die Figur 6a zeigt eine Gruppe von zwei Kondensatoren auf dem gleichen Träger 60 aus Tantal. Durch in Kontaktbringen der Gegenelektroden 61 und 63 auf den Kissen 62 und 64 wird ein einzelner nicht polarer Kondensator ohne Leitungen hergestellt. Diese nicht polare Konfiguration kann in umgekehrter Lage so montiert werden, wie die Figur 6b es zeigt, und zwar ohne Leitungen nach dem Flip-Chip-Verfahren. Hierbei hat beispielsweise die Gegenelektrode einen äusseren Überzug aus einem Lötmetall, so dass der Träger 60 übergeflippt werden kann und der Überzug aus Lötmetall verlötbar berührt die Flächen 67 und 68 einer hybriden integrierten Schaltung 69, und so dass diese Verbindung hergestellt werden kann durch Erhitzen und Verflüssigen des Lötmetalls. Es kann aber auch so vorgegangen werden, dass Metallstreifen 65 und 66 nach Figur 6c mit den Gegenelektroden 61 und 63 verbunden werden können, wobei ein nicht polarer Kondensator mit Leitungen entsteht. Die Leitungen können durch Löten oder andere Mittel befestigt werden.

Die Figur 7a zeigt ein einzelnes Kondensatorelement 71 auf einem Träger 70 aus Tantal, und eine Metallstange 73, vorzugsweise aus Nickel oder Kovar. Diese Stange kann angeschweisst

sein an dem Träger nach dem Aufbringen der Gegenelektrode. Das Schweissen kann durch die Sperrschicht hindurch und durch den Film aus Tantaloxyd hindurch mittels elektrischer Entladungen durchgeführt werden. Die Stange 73 hat vorteilhafterweise etwa dieselbe Höhe wie das Kondensatorelement 72, so dass, bei Umkehrung, der Kondensator eben nach Figur 7b auf einer Schaltung 79 angebracht werden kann, wobei die Schaltung 79 mit den Flächen 77 und 78 verbunden wird und ein polarer Flip-Chip-Kondensator ohne Leitungen entsteht. Abweichend von der Darstellung nach Figur 7c können auch die Metallstreifen 75 und 76 an der Gegenelektrode 71 und der Stange 73 befestigt werden, um die Leitung herzustellen.

Man sieht, dass einzelne oder mehrere erfindungsgemäße Kondensatoren, z.B. solche nach den Figuren 6 und 7, geeignet sind zum Einbau in eine geformte zusammengesetzte Packung, wie z.B. in die übliche DIP-Packung (dual-inline-package), die üblicherweise verwendet wird für aufgedruckte Schaltungen. Die Figur 8 zeigt einen Querschnitt von der Seite in der Ebene 8-8 einer solchen Packung, wobei ein Kunststoff 80 umhüllt den Körper des Kondensators nach Figur 7 und einen Teil der Leitungstreifen. Die leitenden Streifen 75 und 76 können bestehen aus einem ursprünglichen Teil eines üblichen Leitungsrahmens, mit welchem erfindungsgemäße Kondensatoren und andere Bestandteile in üblicher Weise verschweisst, verlötet oder anderweitig verbunden sind, bevor sie umhüllt werden.

Weitere DIP-Packungen können hergestellt werden mit erfindungsgemäßen Kondensatoren, wobei diese Kondensatoren entweder eine gemeinsame positive Endverbindung oder eine gemeinsame

negative Endverbindung haben können . Die Figur 9 zeigt eine Packung, bei welcher zwölf einzelne Kondensatoren 91 in Kontakt stehen mit zwei metallischen leitenden Streifen 93, mit der Tantaloberfläche 90 des Trägers verbunden sind, die ihrerseits gemeinsam mit allen Kissen aus Tantal ist. Hierbei entsteht eine Reihe von Kondensatoren mit einer gemeinsamen positiven Polarität. Ein Metallstreifen 92 ist befestigt an der Gegenelektrode jedes Kondensators, und stellt damit einzelne negative Verbindungen her. Die Figur 10 zeigt im Querschnitt in der Ebene 10-10 eine Packung nach Figur 9, ^{die} in einem isolierenden Stoff 94 aus Kunststoff eingekapselt ist.

Vorstehend sind Kondensatoren mit einem Träger aus Tantal beschrieben. Es sei aber bemerkt, dass auch anderes Trägermaterial verwendet werden kann, z.B. Aluminiumoxyd mit einer Reinheit von 99,5 %, auf dessen einer Oberfläche ein dünner Film von Tantal aufgesprüht ist. Aluminiumoxyd von solcher hohen Reinheit hält die Sintertemperaturen von etwa 1600°C aus, ohne die Qualität der Tantalanode nachteilig zu beeinflussen. Bei Verwendung eines Trägers aus Aluminiumoxyd für die Herstellung von erfindungsgemäßen Kondensatoren ist es angebracht, die üblichen Verfahren zum Ritzen und Brechen zu verwenden, um die einzelnen Kondensatoren zu trennen.

Um eine DIP-Packung mit mehreren Kondensatoren mit einer gemeinsamen negativen Polarität herzustellen, kann ein Träger aus Aluminiumoxyd der oben beschriebenen Art verwendet werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Kondensatoren beim Verbleiben auf dem gleichen Träger voneinander isoliert werden, und zwar durch Verdampfen des Films aus Tantal zwischen

den Kondensatoren. Man kann beispielsweise einen Laserstrahl verwenden, um das Tantal zu verdampfen, ohne den keramischen Träger zu durchschneiden. Die Figur 11 zeigt ein DIP-System dieser Art. Der Film 110 aus Tantal auf dem keramischen Träger 115 ist selektiv verdampft, so dass die einzelnen Kondensatoren 111 gegeneinander isoliert sind. Einzelne Verbindungen zu der positiven Polarität werden hergestellt durch einzelne metallische leitende Streifen 112, und eine gemeinsame Verbindung zu den negativen Gegenelektroden ist hergestellt durch das Metallteil 113, welches durch Löten oder andere Mittel mit jedem Kondensatorelement 111 verbunden ist. Das Ganze ist eingekapselt in einen Kunststoff 114, wie die Figur 12 es im Querschnitt entlang der Ebene 12-12 darstellt.

Die kleinen Abmessungen und die geringen Abstände, die erforderlich sind für Kondensatoren in DIP-Systemen werden erfindungsgemäß leicht erreicht, und die gute planare Form macht diese Kombination besonders anziehend. Es können natürlich auch andere Kombinationen und Änderungen über die beschriebenen hinaus für DIP-Packungen und ähnliche Packungen verwendet werden.

Platten für mehrfache Kondensatoren wurden hergestellt auf einem Träger aus Tantal mit einer Dicke von 0,13 mm und Kantenlängen von 4,8 und 19 mm. Diese Platte war besonders entworfen für die Anordnung in einer DIP-Packung mit sechzehn Leitern. Die Druckfarbe bestand aus einem homogenen Gemisch von 85 Gewichtsteilen pulverförmigem Tantal mit Teilchendurchmessern zwischen 3 und 10 Mikron, 2,5 Gewichtsteilen eines Bindemittels aus Polyisobutylmethacrylat (ELVACITE von E.I. DuPont Co.) und 12,5 % Glykolbutyläther als Lösungsmittel.

Andere Ventilmetalle als Tantal, wie beispielsweise Aluminium oder Titan, können in entsprechender Weise ebenfalls auf einer Oberfläche aus dem gleichen Ventilmetall aufgebracht werden. Zum Aufdrucken wurde ein Sieb mit Maschenweiten von 0,075 mm und Drahtdicken von 0,04 mm aus rostfreiem Stahl verwendet. Eine Maskierung mit einer Dicke von 0,025 mm wurde verwendet. Zum Verfestigen jeder durch Siebdruck aufgetragenen Schicht wurde eine Vorrichtung zum Aufblasen von heißer Luft verwendet, bevor die nächste Schicht aufgebracht wurde. Dank der rauhen Oberfläche der zusammengesetzten Schichten wurden die erforderlichen Schritte zum Aufbringen des Mangannitrats und zur seiner Pyrolyse um wenigstens 20 % verringert gegenüber der Dauer der Schritte bei einer glatten Oberfläche. Hierbei wurde zusätzlich die Haftung des Materials der Gegenelektrode deutlich verbessert. Die hergestellten Kissen aus Tantal hatten bei jedem Kondensatorelement eine Dicke von etwa 0,5 mm und Kantenlängen von etwa 2,2 bzw. 1,7 mm, wobei die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kissen 0,5 mm weit waren. Jedes der Kondensatorelemente auf der gemeinsamen Platte hatte 4,7 Mikrofarad bei 6 Volt. Bei einer anderen Platte hatte jedes Element 1,2 Mikrofarad bei 20 Volt. Unter Berücksichtigung der anodisierenden Spannung wurde das Produkt aus Mikrofarad und Volt für jedes Kondensatorelement als etwa 70 Mikrofarad-Volt berechnet.

Aus diesen Zahlen ergibt es sich, dass die erfindungsgemäßen Kondensatoren etwa 37000 Mikrofarad-Volt je cm^3 haben. Das ist direkt vergleichbar mit dem Wert von auf übliche Weise hergestellten Kondensatoren, bei welchen pulverförmiges Tantal in einer Form zusammengepresst wird und wobei anschließend

das Dielektrikum aus Tantaloxyd und die Gegenelektrode gebildet werden. Dieses überraschende Ergebnis war durchaus unerwartet. Wahrscheinlich wird die Tantal enthaltende Druckfarbe verdichtet durch das Pressen und Quetschen beim Siebdruck und durch den abwärts gerichteten Druck des Siebes selbst, wobei die Dichte des Tantalpulvers unter dem Sieb zunimmt und oben eine Schicht von Lösungsmittel entsteht, die beim anschließenden Erhitzen abgetrieben wird. Die entstehende rauhe Oberfläche des gesinterten Kissens aus Tantal, welche dem Muster des Schirmes entspricht, unterstützt diese Annahme. Es kann natürlich auch sein, dass andere Umstände zu diesem überraschenden Ergebnis führen. Diese Theorie ist natürlich nicht wesentlich für den Erfindungsgedanken.

Patentansprüche

1. Fester elektrolytischer Kondensator, enthaltend:
 - (a) einen Träger mit wenigstens einer Oberfläche aus einem Ventil-Metall, die als anodische Verbindung dient;
 - (b) ein poröses Kissen des Ventil-Metalls, das durch Sintern mit der Oberfläche aus dem Ventil-Metall verbunden ist, durch Siebdruck aufgebracht ist, und eine dem Muster des Siebes entsprechende raue Oberfläche hat;
 - (c) einen Film aus dem Oxyd des Ventil-Metalls auf der freien Oberfläche des Trägers und des Kissens aus dem Ventil-Metall;
 - (d) einen festen aus Mangandioxyd bestehenden Elektrolyten, der in die raue Oberfläche eingedrungen ist und in Berührung steht mit dem Film aus dem Oxyd des Ventil-Metalls;
 - (e) eine Gegenelektrode auf dem Elektrolyten aus dem Mangandioxyd, die als kathodische Verbindung dient.
2. Kondensator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einem Blech des Ventil-Metalls besteht.
3. Kondensator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einem keramischen Stoff mit wenigstens einer Oberfläche aus dem Ventil-Metall besteht.

4. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Ventil-Metall Tantal ist.
5. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß an der metallischen Oberfläche des Trägers und an der Gegenelektrode je ein metallischer Leiter befestigt ist.
6. Kondensator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Leiter aus Streifen bestehen, die sich in entgegengesetzten Richtungen erstrecken.
7. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er und Teile der Leiter von einem isolierenden Material umschlossen sind.
8. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß an der Metalloberfläche des Trägers ein Metallstab angeschweißt ist, dessen Länge gleich der Dicke des Kissens ist, so daß dieser Stab als anodische Verbindung dienen kann, und so daß der Kondensator mittels der Gegenelektrode und des Stabes mit einem Träger für eine integrierte Schaltung mittels des üblichen Flip-Chip-Verfahrens verbunden werden kann.
9. Kondensator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß je ein flacher Metallstreifen mit dem kathodischen Stab bzw. mit der anodischen Gegenelektrode verbunden ist, wobei beide Streifen sich in der gleichen Ebene in entgegengesetzte Richtungen erstrecken.

10. Kondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er mehrere Kissen aus dem Ventil-Metall mit dem Oxydfilm, dem Mangandioxyd und der Gegenelektrode auf dem gleichen Träger enthält, wobei die einzelnen Kissen durch Abstände voneinander getrennt sind.
11. Kondensator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß alle Gegenelektroden mit einem Metallteil verbunden sind, das als gemeinsame Kathode für alle Kondensatorelemente dient.
12. Kondensator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein Leitungsdraht mit der metallischen Oberfläche verbunden ist und als gemeinsame Anode dient, während jeder kathodische Leitungsdraht mit einer Gegenelektrode der Kissen verbunden ist.
13. Kondensator nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensatorelemente aus zwei Elementen bestehen, derart, daß bei Verbindung der einen mit der anderen Gegenelektrode ein einziger nicht-polarer fester elektrolytischer Kondensator entsteht, wie er bei der üblichen Flip-Chip-Verbindung zu einem Träger für eine integrierte Schaltung hergestellt wird.
14. Kondensator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen zwischen den beiden Gegenelektroden aus zwei flachen Metallstreifen bestehen, die in der gleichen Ebene liegen und sich in entgegengesetzten Richtungen vom nichtpolaren Kondensator erstrecken.

15. Verfahren zur Herstellung eines Kondensators nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man
- (a) aus fein verteiltem Ventil-Metall und einem Bindemittel eine dicke Druckfarbe herstellt, deren waagerechter Film ohne Röhren nicht ausfließt;
 - (b) diese Druckfarbe durch einmaligen oder mehrmaligen Siebdruck in Form von Kissen auf den Träger bzw. dessen metallische Oberfläche aufbringt;
 - (c) auf dem Träger die aufgedruckten Kissen nach Aufdrucken jeder Schicht durch Erhitzen verfestigt;
 - (d) die aufgedruckten Kissen bei 1550 bis 2000°C zusammensintert und mit dem Träger verbindet;
 - (e) durch ein elektrolytisches Verfahren auf den freien Oberflächen der Kissen und des Trägers einen Oxydfilm bildet;
 - (f) den Träger mit den Kissen in eine wässrige Lösung eines Mangansalzes eintaucht;
 - (g) den eingetauchten Träger mit den Kissen aus der Lösung entfernt;
 - (h) den Träger und die Kissen mit der anhaftenden Lösung erhitzt, so daß die Lösung in die raue Oberfläche der Kissen eindringt und dort durch Pyrolyse Mangan-dioxyd entsteht;
 - (i) eine leitende Gegenelektrode zur Bildung einer kathodischen Verbindung aufbringt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Druckfarbe verwendet, welche aus einem Gemisch von etwa 85 Gewichtsteilen des Ventil-Metalls mit Teilchendurchmessern von etwa 3 bis 10 Mikron, etwa 2,5 Gewichtsteilen Polyisobutylmethacrylat und etwa 12,5 Gewichtsteilen Glykolbutyläther besteht.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Aufbringen der Gegenelektrode zuerst einen Überzug aus Graphit, dann einen Überzug aus einer leitenden Silberpaste und schließlich einen Überzug aus Lötmetall aufbringt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gegenelektrode wenigstens teilweise durch Siebdruck aufbringt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Siebdruck ein maskiertes Sieb verwendet, mittels dessen gleichzeitig mehrere Kondensatorelemente aufgedruckt werden können.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Metalldraht mit dem Träger und je einen Metalldraht mit jeder Gegenelektrode verbindet..
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man mittels Siebdruck einen sperrenden Überzug auf die Teile des Trägers zwischen den einzelnen Kissen aufbringt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man durch nasses Auftragen einen sperrenden Überzug auf die Teile des Trägers zwischen den einzelnen Kissen aufbringt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man den Träger zu einzelnen Stücken mit je einem oder mehreren Kondensatorelementen zerschneidet.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metallschicht auf dem keramischen Träger zwischen den einzelnen Kondensatorelementen mittels eines Laserstrahls verdampft.

- 24 -

Leerseite

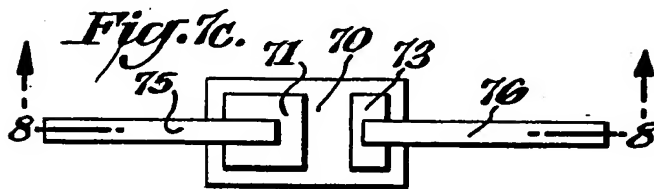
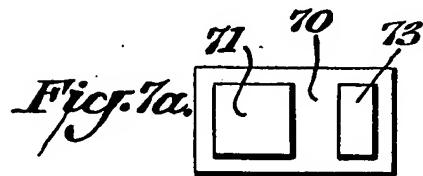
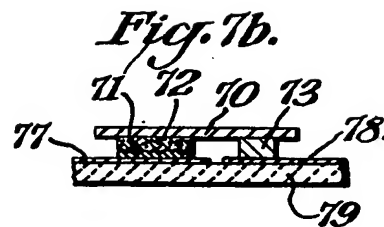
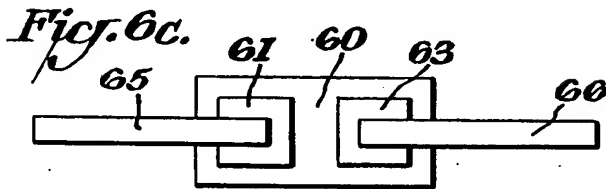
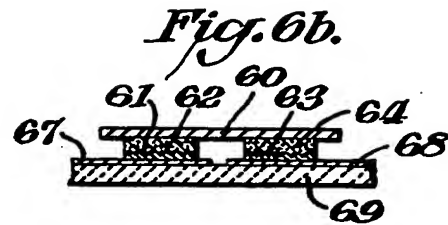
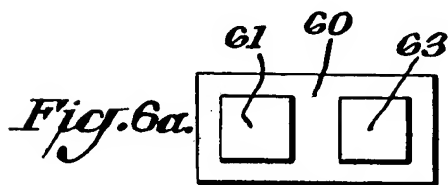
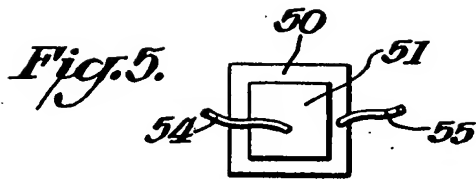
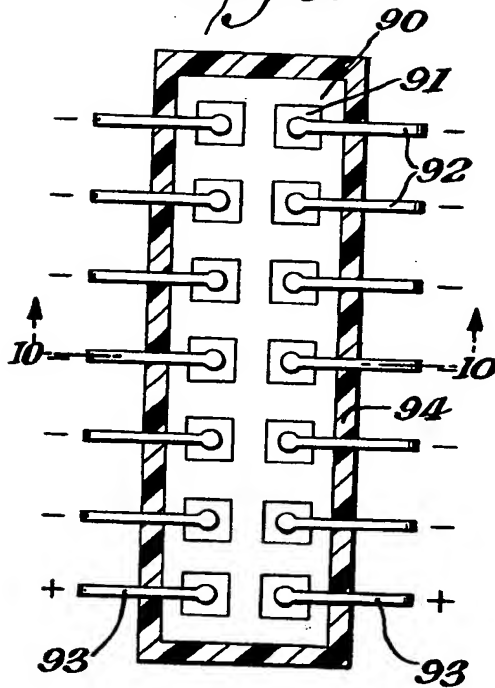
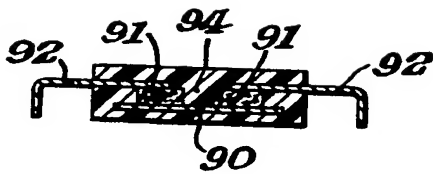
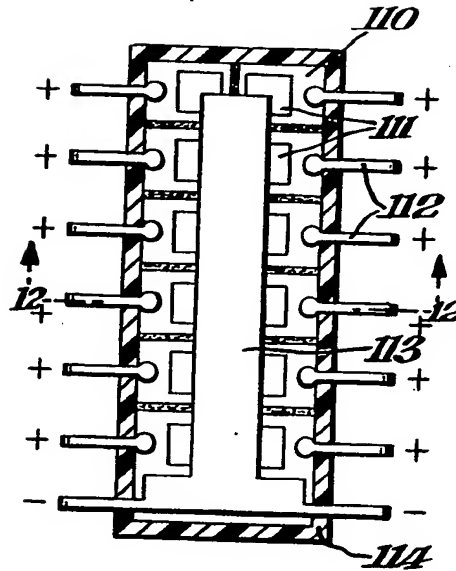
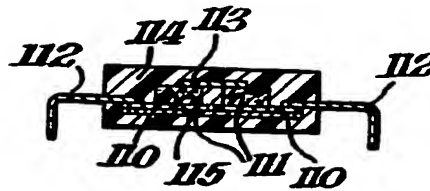
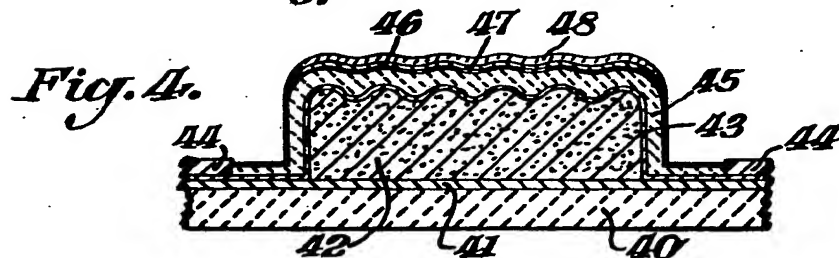
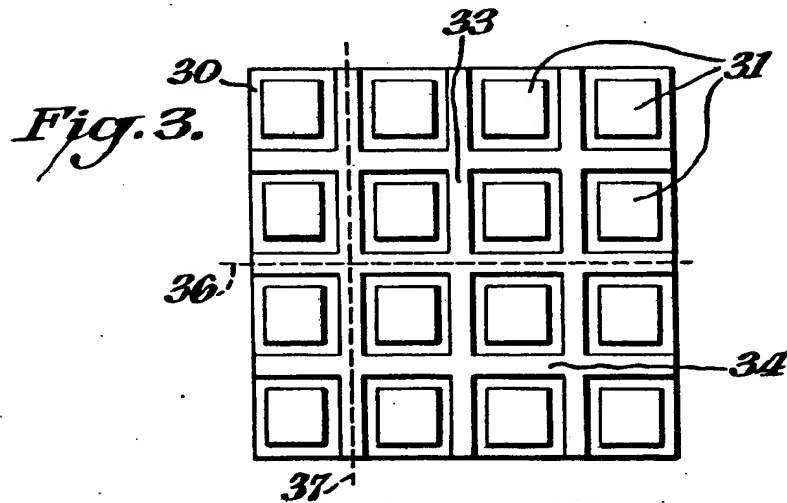
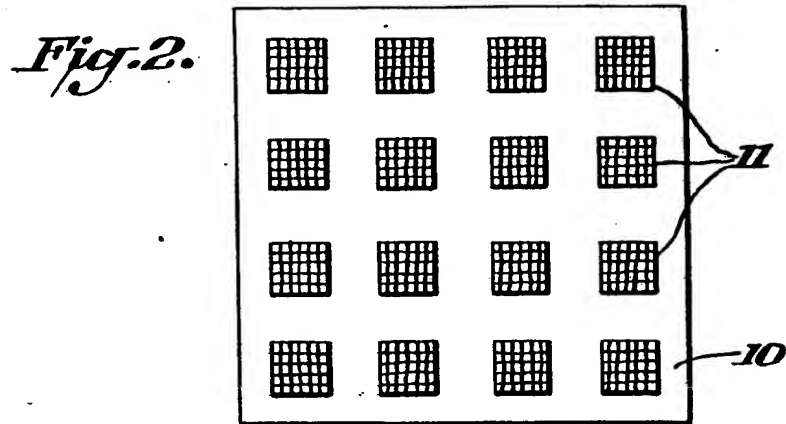
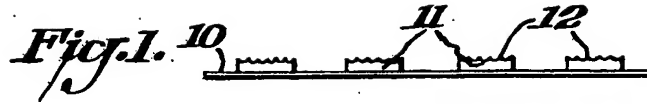


Fig.9.*Fig.11.**Fig.10.**Fig.12.*



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.